

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-201545

(43)Date of publication of application : 04.08.1995

(51)Int.Cl.

H01F 1/08
B22F 3/00
H01F 1/053
H01F 41/02

(21)Application number : 05-353675

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 29.12.1993

(72)Inventor : FUKUNO AKIRA
NAKAMURA HIDEKI
NISHIZAWA KOICHI

(54) SINTERED MAGNET AND ITS MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To dispense with a grinding process which is usually carried out following a sintering process and to obtain a thin-walled sintered magnet at a low cost by a method wherein an R-T-B (R is an element out of rare earth elements which include Y, T is Fe or Fe and Co) sintered magnet is kept high in dimensional stability at sintering.

CONSTITUTION: A molded body which contains R2T14 magnetic powder and R oxide powder and is 5.5g/cm³ or above in density is sintered so as to be as large in density change as 0.2g/cm³ or above. Or, a molded body which includes R2T14B main phase mother alloy powder, grain boundary phase mother alloy powder which includes 70 to 97% by weight of R and the rest, that is substantially Fe and/or Co, and R oxide powder is sintered, whereby a sintered magnet which contains 3 to 15% by volume of closed voids and 0.5 to 10% by weight of R oxide can be manufactured.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-201545

(43) 公開日 平成7年(1995)8月4日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所

H 0 1 F 1/08

B 2 2 F 3/00

H 0 1 F 1/053

C

H 0 1 F 1/ 08

B

1/ 04

H

審査請求 未請求 請求項の数16 F D (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-353675

(22) 出願日 平成5年(1993)12月29日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 福野 亮

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 中村 英樹

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 西沢 剛一

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 焼結磁石およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 R-T-B (Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも1種であり、Tは、Fe、またはFeおよびCoである) 系焼結磁石の製造において焼結時の寸法変化を抑えることにより焼結後の研削加工を不要として、安価な薄肉磁石を提供する。

【構成】 R₂T₁₄B磁石粉末とR酸化物の粉末とを含み、密度が5.5 g/cm³以上である成形体を、密度変化が0.2 g/cm³以上となるように焼結するか、R₂T₁₄B主相用母合金の粉末と、Rを70~97重量%含み残部が実質的にFeおよび/またはCoである粒界相用母合金の粉末と、R酸化物の粉末とを含む成形体を焼結することにより、閉空孔を3~15体積%含み、R酸化物を0.5~10重量%含む焼結磁石を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 R (Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも1種である)、T (Tは、Fe、またはFeおよびCoである) およびBを含有する焼結磁石であって、閉空孔を3~15体積%含み、R酸化物を0.5~10重量%含むことを特徴とする焼結磁石。

【請求項2】 密度が 7.15g/cm^3 以下である請求項1の焼結磁石。

【請求項3】 閉空孔1個あたりの平均投影断面積が $1000\sim30000\mu\text{m}^2$ である請求項1または2の焼結磁石。

【請求項4】 閉空孔の比率が2体積%以下である請求項1~3のいずれかの焼結磁石。

【請求項5】 Rを30~45重量%、Bを0.5~3.5重量%含有し、残部が実質的にTである請求項1~4のいずれかの焼結磁石。

【請求項6】 R (Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも1種である)、T (Tは、Fe、またはFeおよびCoである) およびBを含有する焼結磁石を製造する方法であって、
実質的に $\text{R}_2\text{T}_u\text{B}$ から構成される結晶粒を有する磁石粉末とR酸化物の粉末とを含む混合物を成形して、密度が 5.5g/cm^3 以上である成形体を得、この成形体を密度変化が 0.2g/cm^3 以上となるように焼結する工程を有することを特徴とする焼結磁石の製造方法。

【請求項7】 前記磁石粉末の平均粒子径が $30\sim350\mu\text{m}$ である請求項6の焼結磁石の製造方法。

【請求項8】 R (Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも1種である)、T (Tは、Fe、またはFeおよびCoである) およびBを含有する焼結磁石を製造する方法であって、

実質的に $\text{R}_2\text{T}_u\text{B}$ から構成される結晶粒を有する主相用母合金の粉末と、Rを70~97重量%含み残部が実質的にFeおよび/またはCoである粒界相用母合金の粉末と、R酸化物の粉末とを含む混合物を成形して得た成形体を、焼結する工程を有することを特徴とする焼結磁石の製造方法。

【請求項9】 前記成形体の密度が 5.5g/cm^3 以上であり、この成形体を密度変化が 0.2g/cm^3 以上となるように焼結する請求項8の焼結磁石の製造方法。

【請求項10】 前記主相用母合金の粉末の平均粒子径が $30\sim350\mu\text{m}$ である請求項8または9の焼結磁石の製造方法。

【請求項11】 前記粒界相用母合金が、開きが $38\mu\text{m}$ 以上のフルイに残留し、開きが $500\mu\text{m}$ 以下のフルイを通過するものである請求項8~10のいずれかの焼結磁石の製造方法。

【請求項12】 前記混合物中における粒界相用母合金の比率を2~20重量%とする請求項8~11のいずれかの焼結磁石の製造方法。

【請求項13】 前記混合物中におけるR酸化物の粉末の比率を0.5~10重量%とする請求項6~12のいずれかの焼結磁石の製造方法。

【請求項14】 前記R酸化物の粉末の平均粒子径が $0.5\sim20\mu\text{m}$ である請求項6~13のいずれかの焼結磁石の製造方法。

【請求項15】 成形圧力が 8t/cm^2 以上である請求項6~14のいずれかの焼結磁石の製造方法。

【請求項16】 請求項1~5のいずれかの焼結磁石を製造する請求項6~15のいずれかの焼結磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、焼結時の収縮が小さい希土類焼結磁石と、その製造方法とに関する。

【0002】

【従来の技術】高性能を有する希土類磁石としては、粉末冶金法によるSm-Co系磁石でエネルギー積 32MGOe のものが量産されている。また、近年Nd-Fe-B磁石等のR-T-B系磁石 (TはFe、またはFeおよびCo) が開発され、特開昭59-46008号公報には焼結磁石が開示されている。R-T-B系磁石は、Sm-Co系磁石に比べ原料が安価である。R-T-B系焼結磁石の製造には、従来のSm-Co系の粉末冶金プロセス (溶解→鑄造→インゴット粗粉碎→微粉碎→成形→焼結→磁石) を適用することができる。

【0003】R-T-B系磁石では、焼結磁石の他に、磁石粉末を樹脂バインダや金属バインダで結合したボンディッド磁石も実用化されている。ボンディッド磁石は、成形の際の寸法がほぼ維持されるため、寸法精度が高く、製造後に形状加工を必要としない。しかし、工業化されているR-T-B系のボンディッド磁石は、単ロール法等の急冷法により製造した微細結晶からなる多結晶粒子を用いているので、磁場中成形などによる異方性化は困難である。R-T-B系焼結磁石の粉碎粉は、粉碎による歪や酸化などにより保磁力が激減しているため、ボンディッド磁石の原料粉として用いることはできない。なお、R-T-B系合金インゴットの粉碎粉を水素と反応させて、希土類水素化合物とTのほう化物とTとに分解し、所定温度で脱水素することにより、個々の粒子内で結晶方位の揃った微細結晶を析出させる提案もなされている。この方法で得られた多結晶粒子は磁場配向が可能であり、微細結晶により高保磁力が得られるが、水素を用いるため工程が複雑となるので、実用化されていない。

【0004】一方、R-T-B系焼結磁石では、実質的に単結晶粒子からなる粉末を磁場中で成形するため、容易に異方性磁石が得られ、しかもバインダを用いないため、高特性が得られる。しかし、焼結法では、成形体が焼結反応時に著しく収縮し、その収縮が不均一であるた

め、成形体の寸法精度の維持が難しい。この収縮は、成形体中の粒子の配向度や密度のばらつきなどにより異なる。異方性焼結磁石では、磁化容易軸方向とそれに垂直な方向とで収縮率が異なり、例えば、成形体の密度が 4.3 g/cm^3 のとき、磁化容易軸方向で22%程度、それに垂直な方向で15%程度となり、焼結後の密度は 7.55 g/cm^3 に達する。

【0005】異方性焼結磁石におけるこのような寸法変化は、リング状磁石や板状磁石で薄肉のものの場合に特に問題となる。薄肉磁石において収縮率が不均一になると、反りが発生するからである。そこで、製品化に際しては、このような寸法変化を修正するために焼結体を研削加工する。しかし、研削加工には以下に述べるような問題がある。

【0006】① 研削加工時の焼結体の材料損失量が大きくなる。例えば、厚さ1mmの薄肉板状の磁石を作製する際に1mmの反りが発生する場合、まず、厚さ3mm程度の焼結体を製造し、これの上下面を研削する必要がある。材料の2/3が損失となる。このような損失を避けるために、厚肉の1個の母材から複数の薄肉板状磁石を厚さ1mmに切り出す場合でも、研削用カッターの歯幅が0.6mmであると約40%もの損失が生じてしまう。また、薄肉の焼結体は機械的強度が小さいので、加工時の衝撃や取り扱いの際に欠けや割れが発生しやすく、歩留りが低くなってしまふ。

【0007】② 磁気特性が低下する。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系焼結磁石の保磁力は、結晶粒界のNdリッチ相の存在に依存していることは、様々な論文などにおいて詳しく報告されている。この系の焼結磁石を加工する際には、応力により加工面に近い領域の結晶粒界にクラック等が生じ、加工面から0.1~0.2mmの深さまでの領域で保磁力が失われてしまう。加工面近傍における磁石特性の消失は、厚肉の磁石では無視し得るものであっても薄肉磁石では影響が大きく、磁石全体としての磁気特性劣化が明白になってしまう。なお、加工により保磁力が消失した領域を酸エッチングにより除去することも可能であるが、焼結体の損失量がさらに増大し、製造コストも増加してしまふ。

【0008】このような事情から、長手方向長さ/厚さが10以上に達する薄肉異方性磁石では、通常、 Sm-Co 系ボンディッド磁石が用いられており、コスト高が問題となっている。 R-T-B 系の薄肉焼結磁石も存在するが、寸法調整のための加工が必須であり、しかも加工の際の材料歩留りが20~30%となるため、やはりコスト高となってしまっている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、 R-T-B 系焼結磁石の製造において焼結時の寸法変化を抑えることにより焼結後の研削加工を不要として、安価な薄肉磁石を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)~(16)の本発明により達成される。

(1) R (Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも1種である)、T (Tは、Fe、またはFeおよびCoである) およびBを含有する焼結磁石であって、閉空孔を3~15体積%含み、R酸化物を0.5~10重量%含むことを特徴とする焼結磁石。

(2) 密度が 7.15 g/cm^3 以下である上記(1)の焼結磁石。

(3) 閉空孔1個あたりの平均投影断面積が $1000 \sim 30000 \mu\text{m}^2$ である上記(1)または(2)の焼結磁石。

(4) 閉空孔の比率が2体積%以下である上記(1)~(3)のいずれかの焼結磁石。

(5) Rを30~45重量%、Bを0.5~3.5重量%含有し、残部が実質的にTである上記(1)~(4)のいずれかの焼結磁石。

(6) R (Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも1種である)、T (Tは、Fe、またはFeおよびCoである) およびBを含有する焼結磁石を製造する方法であって、実質的に $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ から構成される結晶粒を有する磁石粉末とR酸化物の粉末とを含む混合物を成形して、密度が 5.5 g/cm^3 以上である成形体を得、この成形体を密度変化が 0.2 g/cm^3 以上となるように焼結する工程を有することを特徴とする焼結磁石の製造方法。

(7) 前記磁石粉末の平均粒子径が $30 \sim 350 \mu\text{m}$ である上記(6)の焼結磁石の製造方法。

(8) R (Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも1種である)、T (Tは、Fe、またはFeおよびCoである) およびBを含有する焼結磁石を製造する方法であって、実質的に $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ から構成される結晶粒を有する主相用母合金の粉末と、Rを70~97重量%含み残部が実質的にFeおよび/またはCoである粒相用母合金の粉末と、R酸化物の粉末とを含む混合物を成形して得た成形体を、焼結する工程を有することを特徴とする焼結磁石の製造方法。

(9) 前記成形体の密度が 5.5 g/cm^3 以上であり、この成形体を密度変化が 0.2 g/cm^3 以上となるように焼結する上記(8)の焼結磁石の製造方法。

(10) 前記主相用母合金の粉末の平均粒子径が $30 \sim 350 \mu\text{m}$ である上記(8)または(9)の焼結磁石の製造方法。

(11) 前記粒相用母合金が、開きが $38 \mu\text{m}$ 以上のフルイに残留し、開きが $500 \mu\text{m}$ 以下のフルイを通過するものである上記(8)~(10)のいずれかの焼結磁石の製造方法。

(12) 前記混合物中における粒相用母合金の比率を2~20重量%とする上記(8)~(11)のいずれかの焼結磁石の製造方法。

(13) 前記混合物中におけるR酸化物の粉末の比率を0.5~10重量%とする上記(6)~(12)のいずれかの焼結磁石の製造方法。

(14) 前記R酸化物の粉末の平均粒子径が0.5~20 μm である上記(6)~(13)のいずれかの焼結磁石の製造方法。

(15) 成形圧力が8t/cm²以上である上記(6)~(14)のいずれかの焼結磁石の製造方法。

(16) 上記(1)~(5)のいずれかの焼結磁石を製造する上記(6)~(15)のいずれかの焼結磁石の製造方法。

【0011】

【作用および効果】Nd₂Fe₁₄B焼結磁石用の従来の成形体は、空孔がないと仮定したときの密度(理論密度:約7.6g/cm³)の55%程度の密度(約4.2g/cm³)であり、45%程度の空孔を含んでいる。そして、焼結により理論密度の99%程度まで緻密化させるので、体積収縮率が大きくなってしまふ。

【0012】これに対し本発明では、焼結の際に、磁石内に閉空孔を所定比率で形成することにより、収縮を小さく抑える。閉空孔は磁石外部へ連通していないため、後述する従来の半焼結磁石の開放気孔(開空孔)と異なり、磁石の腐食を招くことがない。このようにして焼結の際の収縮率を小さく抑えることにより、リング状や板状の薄肉異方性磁石を製造する場合でも、形状を修正するための加工が不要となり、低コスト化および生産性向上が実現する。また、高密度成形体は抗折強度が高いので、取り扱いが容易となり、成形工程と焼結工程との間の割れや欠けの発生が少なくなる。

【0013】本発明では、上記閉空孔を形成するために、磁石粉末(主相用母合金粉末)にR酸化物の粉末を添加し、これらの混合物を高密度に成形した後、焼結する。R酸化物の粉末は焼結を阻害する作用を示し、また、高密度の成形体では焼結の際に粒子移動が困難であるため、焼結後には磁石中に閉空孔が形成されている。

【0014】本発明の好ましい態様では、2合金法を用いる。R-T-B系焼結磁石製造における2合金法は、組成の異なる2種の合金の粉末を混合して焼結する方法である。本発明では、2合金法において、上記主相用母合金と上記粒界相用母合金とを用いる。本発明で用いる主相用母合金の粉末は、従来の2合金法で用いるものと組成は同様であるが、粒子径は大きいことが好ましい。本発明で用いる粒界相用母合金は、Nd₈₉Fe₁₁(重量比)を中心とする低融点組成を有する。粒界相用母合金の粉末は焼結時に熔融し、R₂T₁₄B主相に対して濡れ性の極めて良好な液相となって流動し、主相用母合金の粉末の周囲を被覆して磁石の粒界相となり、保磁力を向上させる。本発明では、これらに加え、R酸化物の粉末を添加する。Rリッチな粒界相用母合金は焼結性を向上させるため、焼結時の収縮率が大きくなってしまふ。し

かし、本発明では、焼結を阻害するR酸化物の粉末も添加するため、焼結反応が抑制されて収縮率が抑えられる。しかも、R酸化物添加により残留磁束密度は低下するが保磁力はかえって向上する。R酸化物は、Rリッチな粒界相用母合金と接触すると、化学平衡にしたがって還元され、活性状態の金属となる。この活性状態の金属は、添加した粒界相用母合金よりもR₂T₁₄B主相に対し反応しやすいため、保磁力が向上する。また、粒界相用母合金粉末は熔融してR酸化物を包囲するため、R酸化物が主相と直接に接触することがなくなる。

【0015】また、本発明ではR酸化物粉末を加えて焼結反応を阻害するので、粒界相用母合金粉末が熔融・流動したあとが焼結反応で埋まりにくくなり、閉空孔の形成が容易となる。特に、成形体を高密度にして粒子移動を困難にした場合、あるいは、粒界相用母合金の粉末を大径とした場合には、大きな閉空孔を容易に形成することができる。

【0016】従来の2合金法でも、焼結後に粒界相となるRリッチ粉末を添加しているが、R酸化物粉末は添加していない。そもそも従来の2合金法でRリッチ粉末を添加するのは、保磁力を向上させると共に液相焼結を促進して磁石の高密度化をはかるためである。Rリッチ粉末を添加する2合金法において、焼結体密度を下げて収縮率を低減するという提案は従来なされてない。

【0017】本発明の焼結磁石の表面付近には開空孔も存在するが、焼結工程の少なくとも一部を真空中または減圧雰囲気下で行なえば、液相化した粒界相用母合金が開空孔の外部への連通路を塞ぐため、開空孔の割合が減って耐食性が向上する。

【0018】本発明では、高密度(5.5g/cm³以上)の成形体を用い、かつ、完全に焼結させない(焼結後の密度が7.15g/cm³以下)ことが好ましい。これにより、焼結時の収縮率はよりいっそう小さくなる。

【0019】本発明により製造される焼結磁石の磁気特性{(BH)_{max} = 約17~25MGOe}は、従来のR-T-B系高密度焼結磁石よりは低くなるが、Sm-C_o系のボンディッド磁石{(BH)_{max} = 約15MGOe}よりは高くなる。R-T-B系磁石はSm-C_o系磁石に比べ原料が安価である。したがって、本発明により製造される焼結磁石は、従来、薄肉磁石に用いられてきたSm-C_o系ボンディッド磁石の代替品として好適である。

【0020】なお、以下に示すように、R₂T₁₄B系焼結磁石を製造に際して、磁石粉末にR酸化物粉末を添加することは知られている。また、2合金法によりR₂T₁₄B系焼結磁石を製造する各種の提案がなされており、成形体を完全に焼結せずに低密度のポーラスな焼結体を製造する方法も以下に示すように知られているが、これらはいずれも本発明とは異なる。

【0021】特開昭61-289605号公報には、希土類-鉄-ホウ素永久磁石製造の際に、粒状希土類酸化

物を混合する方法が開示されている。同公報では希土類酸化物の添加により、保磁力が向上できるとしている。しかし、同公報には閉空孔についての記載はなく、成形体密度および磁石密度のいずれも開示されていない。同公報の実施例では、磁石粉末に $5\sim 10\mu\text{m}$ の小径のものをを用いており、成形圧力は 7×10^7 ニュートン/ m^2 (約 0.71t/cm^2)と低圧なので、成形体密度は従来と同様であると考えられる。

【0022】特開平4-41652号公報には、軽希土類酸化物(La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3)を0.1~1.0重量%含有する希土類磁石合金が開示されている。同公報では、希土類磁石合金に軽希土類酸化物を含有させることにより、耐食性を改善したとしている。しかし、同公報には、閉空孔についての記載はなく、成形体密度および磁石密度のいずれも開示されていない。同公報の実施例では、磁石粒子に $3.2\mu\text{m}$ 以下の小径のものをを用いており、成形圧力は 1.0t/cm^2 と低圧なので、成形体密度は従来と同様であると考えられる。

【0023】特開平5-47528号公報には、異方性希土類ボンド磁石の製造方法が開示されている。この方法では、まず、 $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 磁石粉末に焼結阻止剤または気化剤を混合するか、あるいは磁石粉末の表面を酸化した後、磁石粉末を磁界中において $0.2\sim 5\text{t/cm}^2$ の圧力で圧縮して圧粉体を作る。次いで、圧粉体を $500\sim 1140^\circ\text{C}$ で焼成して開放気孔を有する異方性焼成体を作り、 $400\sim 1000^\circ\text{C}$ で熱処理する。次いで、開放気孔に樹脂を含浸した後、樹脂を硬化する。同公報の表1~2には、各種焼結阻止剤を添加して $700\sim 1060^\circ\text{C}$ で焼成して製造した焼成体(樹脂含浸前)の密度が記載されており、これらはいずれも 6.9g/cm^3 以下となっている。

【0024】同公報記載の焼結阻止剤は、酸化物、フッ化物、塩化物等、焼成中に溶融しないか、一部溶融する程度に留まるものである。同公報では、これらの焼結阻止剤が、焼成時に生じるリッチな液相の流動を妨げるので、高温焼成を行なっても焼成体が大きく収縮しなくなり、その結果、焼成温度を従来よりも高くでき、高い保磁力が得られるようになる、としている。同公報記載の気化剤は、カンファー、リン、硫黄、スズなどであり、これらは焼成中に気化して開放気孔を残留させる。開放気孔とは、焼成体の表面に孔の入口があり、樹脂が侵入できる大きさの連続気孔である。

【0025】同公報の方法では 6.9g/cm^3 以下の低密度焼結磁石が得られているが、同公報の方法は本発明とは異なり開放気孔を形成することが目的である。同公報には、閉じた気孔が形成される前に焼成を止める旨の記載と、全空孔体積に対する開放気孔の体積の割合(有効気孔率)が高いほどよい旨の記載があり、閉空孔の比率を高くするという本発明の技術思想はみられない。同公

報記載の焼結磁石は開放気孔を主体とするので、耐食性確保のために樹脂含浸が不可欠であり、しかも磁石の深奥部まで延びた開放気孔中に樹脂を到達させる必要があるため、生産性が著しく低くなってしまふ。例えば、同公報の実施例では、真空引きした後に2時間樹脂含浸を行ない、さらに加圧して2時間の含浸を行なった後、樹脂の硬化処理に2時間を要している。

【0026】同公報には、 $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 合金の好ましい平均粒径は $2\sim 20\mu\text{m}$ であると記載されており、実施例では $3.5\mu\text{m}$ の微粉末を使用している。同公報には焼成前の圧粉体の密度は記載されていないが、圧粉の際に加える圧力は $0.2\sim 5\text{t/cm}^2$ と低圧であり、高密度成形体は得られていないと考えられる。このため、同公報記載の方法では、本発明と異なり閉空孔が主体となると考えられる。

【0027】また、本発明の好ましい態様では、閉空孔を形成するために所定組成のRリッチ粉末を添加するので、保磁力も向上するが、同公報の方法では上記のような焼結阻止剤や気化剤を用いて開放気孔を形成しているため、磁石中でのRの分散が不良となり、保磁力が不十分となる。一方、保磁力向上のために磁石のR量を増加させると、残留磁束密度が不十分となってしまう。同公報には、焼結阻止剤の寸法に関する記載はない。なお、同公報には、保磁力向上のためにTbやDyの金属粉末を焼成体の収縮があまり大きくならない範囲で添加してもよい旨の記載がある。しかし、金属Tbの融点は 1357°C 、金属Dyの融点は 1407°C であり、本発明で用いる融点の低い粒界相用母合金粉末と同様の効果は得られない。しかも、同公報には金属Tbや金属Dyの粒子径範囲は開示されておらず、これらを添加した実施例もない。

【0028】特開昭63-114939号公報には、低融点元素(Al、Zn、Sn、Cu、Pb、S、In、Ga、Ge、Teの少なくとも1種)または高融点元素を含むマトリックス材粉末と、 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 系磁性粉末とを混合して混合粉末を形成する混合工程と、前記混合粉末を成形して磁石化する磁石化工程とを有する複合型磁石材料の製造方法が開示されている。そして、前記磁石化工程として、混合粉末を成形して焼結する工程、または、混合粉末に熱間加圧を施して成形体を生成する熱間加圧工程が挙げられている。なお、熱間加圧前には、好ましくは予備成形を行なう。焼結温度はマトリックス材の融点よりも高く 1150°C よりも低い温度であり、熱間加圧温度は $300\sim 1100^\circ\text{C}$ 、熱間加圧圧力は $5\sim 5000\text{kgf/cm}^2$ である。同公報では寸法歩留りを向上させることを課題としており、同公報には熱間成形法により製品の寸法歩留りを向上させることができる旨の記述がある。しかし、同公報の実施例では、焼結後または熱間加圧後の密度はすべて 7.1g/cm^3 以上となっており、また、焼結前または熱間加圧前の成形体の密度の開

示はない。同公報の実施例におけるR: Ti-B系磁性粉末の平均粒径は3~4 μm と小径であり、低融点元素を含むマトリックス材粉末の粒径は最大でも20~30 μm と小径である。同公報には、平均粒子径100 μm のAlをマトリックス材に用いて熱間加圧成形を行なった比較例があるが、この場合、密度7.5 g/cm³ の緻密な磁石が得られている。同公報の実施例における成形時の圧力および予備成形時の圧力は、いずれも1.5 t/cm² 以下と小さい。

【0029】特開平3-80508号公報には、RFe-B系磁石を粉末冶金法により製造する方法において、磁石粉をプレス成形した後、400~900℃の温度範囲でポーラスな焼結体とし、それを溶融合金Nd、Fe_{1-x} (x=0.65~0.85) に一定時間浸漬する方法が開示されている。この方法は、磁場配向による熱収縮の異方性に起因する焼結後の変形を抑えることを目的とするものである。しかし、この方法ではR酸化物粉末を添加しておらず、Rリッチ粉末も用いていない。また、同公報の実施例で用いているNd₂Fe₁₀B磁石粉末は約10 μm と小径であり、同公報には、成形圧力、成形体の密度、低温焼結後のポーラスな焼結体の密度は記載されていない。

【0030】特開昭55-15224号公報には、Sm₂Co₁₇やPr₂Co₁₇等の2-17系磁石を製造する際に、成形体を400~900℃で仮焼結後、液状プラスチックを含浸する方法が開示されている。この方法は、磁石の強度向上を目的としている。同公報の実施例には、5~30 μm の粒子を成形して800℃で焼結したときの収縮率が7%であったこと、1150℃で完全焼結したときの収縮率が約12~15%であったことが記載されている。そして、仮焼結体をエポキシ樹脂に浸漬して固化した後の密度が6.80 g/cm³ であったことが記載されている。しかし、この方法は磁石の種類が本発明とは異なる。同公報では5~30 μm の小径粒子を用いており、また、同公報には仮焼結前の成形体の密度は開示されていない。

【0031】特開平4-314307号公報には、希土類元素、鉄およびボロンを基本成分とする合金を粉砕して磁場中成形した後、焼結して、ボンド磁石用バルク体を製造する方法が開示されている。この方法では、温度700~1000℃で3時間以下焼結することにより、理論密度の60~95%の密度をもつ半焼結合金のバルク体を製造する。半焼結合金は空孔をかなり含む組織であり、空孔は亀裂発展の核、さらには破壊の核となるため、小さな応力で容易に粉砕できる。よって破砕時の機械的歪の影響が少なくなる。同公報の実施例では、平均粒径3 μm の微粉体を成形した後、半焼結してバルク体を製造している。この実施例には成形体の密度および半焼結時の収縮率は記載されていない。同公報記載の発明は、2合金法を用いておらず、半焼結合金のバルク体を

粉砕してボンド磁石を製造する点で本発明と異なる。同公報の実施例における半焼結合金のバルク体の密度は5.6 g/cm³ 以下であり、本発明における成形体密度と同程度である。したがって、同公報記載の半焼結合金のバルク体は空孔率が高すぎ、磁気特性および強度が不足するため、バルク磁石として使用することはできない。すなわち、粉砕およびボンド磁石化が必須である。このため、保磁力が劣化し、また、製造コストが高くなってしまう。

【0032】また、特開平4-314315号公報には、特開平4-314307号公報記載の半焼結合金のバルク体を磁場中成形した後、成形体に樹脂を含浸させてボンド磁石を製造する方法が開示されている。この方法における磁場中成形は、半焼結合金のバルク体の粉砕と成形を兼ねるものである。同公報には、従来の焼結体の抗折強度が2.5 t/cm² 以上であるのに対し、半焼結合金のバルク体の抗折強度は1 t/cm² 未満と非常に小さく、粉砕が容易である旨が記載されている。同公報の実施例では、特開平4-314307号公報と同様に平均粒径3 μm の微粉体を成形して半焼結し、密度5.2 g/cm³ 以下のバルク体を製造し、さらに圧縮成形して樹脂含浸し、密度5.9~6.0 g/cm³ のボンド磁石を製造している。同公報記載の半焼結合金のバルク体は、特開平4-314307号公報記載の半焼結合金よりもさらに密度が低いため、圧縮成形および樹脂含浸を行なわずにバルク磁石として使用することは不可能である。このため、保磁力が劣化し、また、製造コストが高くなってしまう。

【0033】上記したような従来の半焼結合金では、Sm₂Co₁₇等の2-17系磁石で30 μm の粒子からなる粉末が用いられている例があるが、R₂Ti-B系磁石では平均粒径3 μm 前後の小径粒子からなる磁石粉末を、5 t/cm² 程度以下の圧力で成形している。このため、本発明のように成形体密度を高くすることはできない。半焼結する場合、完全焼結を行なうときより低い温度で熱処理を施す必要があるが、低い温度領域では、保持温度の変化に対応して焼結体密度が大きく変化してしまう。すなわち、所定密度の半焼結体を製造するためには、厳密な温度管理が必要となり、製造コストが上昇してしまう。

【0034】これに対し本発明では、R酸化物粉末を添加し、かつ、成形体密度を高くする点で従来の半焼結磁石の製造方法とは異なる。密度の高い成形体中では、希土類元素リッチの液相を介した粒子移動が困難なので、焼結工程における保持温度が高温（例えば従来の完全焼結温度領域）であっても、完全焼結する前に焼結反応が進行しなくなる。このため、所定の低密度の焼結体が広い温度範囲で安定して得られることになり、焼結工程の管理が極めて容易となる。そして、主相用母合金粉末に大径のものをいれれば、低圧力で容易に成形体密度を高

くすることができ、焼結反応の抑制作用も向上する。また、大径の粒子は凝集しにくいいため、取り扱いが容易となり、特に成形時に金型への充填が容易となる。

【0035】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0036】＜焼結磁石＞本発明の焼結磁石は、R（Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも1種である）、T（Tは、Fe、またはFeおよびCoである）およびBを含有する。

【0037】磁石組成は特に限定されないが、通常、Rを30～45重量%、Bを0.5～3.5重量%含有し、残部が実質的にTであることが好ましい。

【0038】Rは、Y、ランタニドおよびアクチニドであり、Rとしては、Nd、Pr、Tbのうち少なくとも1種、特にNdが好ましく、さらにDyを含むことが好ましい。また、La、Ce、Gd、Er、Ho、Eu、Pm、Tm、Yb、Yのうち1種以上を含んでもよい。希土類元素の原料としては、ミッシュメタル等の混合物を用いることもできる。R含有量が少なすぎると鉄に富む相が析出して高保磁力が得られなくなり、R含有量が

【0039】B含有量が少なすぎると高保磁力が得られなくなり、B含有量が多すぎると高残留磁束密度が得られなくなる。

【0040】なお、T中のCo量は30重量%以下とすることが好ましい。

【0041】保磁力を改善するために、Al、Cr、Mn、Mg、Si、Cu、C、Nb、Sn、W、V、Zr、Ti、Moなどの元素を添加してもよいが、添加量が6重量%を超えると残留磁束密度の低下が問題となる。

【0042】本発明の焼結磁石は、R酸化物を含有する。R酸化物の含有率は0.5～10重量%であり、好ましくは1～7重量%である。R酸化物が少なすぎる場合、焼結工程におけるR酸化物の作用が不十分となって焼結が進みすぎる。R酸化物が多すぎると、残留磁束密度が著しく低下してしまう。なお、磁石中のR酸化物の含有率は、Nd₂O₃の含有率（重量百分率）に換算した値である。後述するように本発明では、主相用母合金粉末に種々のR酸化物粉末を添加してよいが、焼結後には添加したR酸化物を確認することは困難である。したがって、磁石中の酸素量を測定し、この酸素がすべてNd₂O₃として存在すると仮定して、磁石中のR酸化物量を求める。磁石中の酸素量は、ガス分析により測定することができる。ガス分析では、Heをキャリアガスとして用い、炭素ルツボ中で試料を高温に熱して、発生したCOガス量を測定することにより試料中の酸素量を決定する。磁石中において、R酸化物相はRリッチ相にくるまれて存在するか、あるいは空孔に面して存在する。

この様子は、EPMA（電子線プローブX線マイクロアナライザ）により確認することができる。

【0043】磁石中には、これらの元素の他、不可避免の不純物あるいは微量添加物として、例えば炭素が含有されていてもよい。

【0044】本発明の焼結磁石は、実質的に正方晶系の結晶構造の主相を有し、結晶粒界には、R₂T₁₄BよりもR比率の高いRリッチ相が存在する。磁石の平均結晶粒径は、後述する主相用母合金の結晶粒径および焼結条件に応じたものとなる。

【0045】本発明の焼結磁石は、閉空孔を含む。閉空孔とは、磁石表面に連通していない空孔である。閉空孔は磁石の3～15体積%であり、好ましくは3～12体積%である。閉空孔が少なすぎる磁石は、焼結時に大きく収縮しており、成形体の良好な寸法精度が維持されていない。閉空孔の多すぎる磁石は、磁石特性が不十分となり、強度も不足する。磁石中における閉空孔の合計容積率および後述する閉空孔の合計容積率は、以下のようにして算出することができる。

【0046】閉空孔合計容積率K

式I $K = (W_s - W) / V$

閉空孔合計容積率H

式II $H = 1 - K - W / (V \cdot \rho)$

ただし、上記各式において、V：サンプル形状から求めた体積、W：サンプル重量、W_s：サンプルを水中に浸漬し、100Torr以下まで減圧して30秒間保持した後、取り出し、サンプル表面の水をふき取った後のサンプル重量、ρ：磁石の理論密度である。

【0047】閉空孔の形状および寸法は特に限定されないが、閉空孔1個あたりの平均投影断面積は1000～30000μm²であることが好ましい。焼結初期に小さな閉空孔が形成された場合でも、焼結終了までに消滅してしまうため、閉空孔の平均投影断面積は一般に1000μm²未満にはなりにくい。すなわち、平均投影断面積が1000μm²未満の閉空孔を形成しようとする、閉空孔が形成されずに焼結が進みすぎてしまうことになり、閉空孔の合計容積が小さくなって収縮率が小さくならない。また、閉空孔に隣接する結晶粒は保磁力が小さくなるが、磁石の密度が同じで閉空孔1個あたりの平均容積が小さい場合、閉空孔に隣接する結晶粒が多くなるので、高保磁力が得られにくい。一方、平均投影断面積が大きすぎると、磁石の強度が不十分となる。平均投影断面積が30000μm²を超える閉空孔を形成するためには、2合金法では巨大な粒界相用母合金を使う必要があるため、薄肉磁石では成形が困難となり、また、磁石の表面磁束が不均一となりやすい。閉空孔の断面積は、磁石断面の走査型電子顕微鏡写真を用いて測定することができる。測定に際しては、磁石を切断した後、切断面を研磨し、さらに切断面に金のスパッタ膜を形成した後、写真を撮影する。そして、磁石1個あたり

任意の100個以上の閉空孔について断面積を測定して平均値を求め、これを閉空孔1個あたりの平均投影断面積とする。

【0048】本発明の焼結磁石の密度は、 7.15 g/cm^3 以下であることが好ましい。 $200 \mu\text{m}$ 程度の大径の粒子を用いて高压で成形すれば、成形体の密度を 6.4 g/cm^3 程度と高くすることができるが、このような成形体では焼成の際に粒子移動が困難であるため、高温で焼成しても 7.15 g/cm^3 を超える密度とすることは困難である。逆に、小径の粒子を用いて低密度の成形体とした場合に 7.15 g/cm^3 を超える密度となるまで焼成すると、焼結が進みすぎて収縮率が大きくなってしまふ。焼結磁石の密度がこの範囲であっても、磁石表面に連通する閉空孔が多い場合には、磁石の耐食性が極端に低下するため好ましくない。閉空孔の比率は、2体積%以下であることが好ましい。閉空孔の比率は、前述した方法により求めることができる。

【0049】本発明の焼結磁石は、以下に示す方法により製造することが好ましい。第一の方法では成形工程において主相用母合金の粉末（磁石粉末）とR酸化物の粉末との混合物の成形体を製造し、第二の方法では成形工程において主相用母合金の粉末と粒界相用母合金の粉末とR酸化物の粉末との混合物の成形体を製造する。

【0050】＜主相用母合金＞主相用母合金の組成は、第一の方法では目的とする磁石組成に応じて決定し、第二の方法では、さらに、粒界相用母合金の組成とその混合比率とを考慮して適宜決定すればよいが、通常、第一の方法では、Rを27～40重量%、Bを0.5～4.5重量%含有し、残部が実質的にTであることが好ましく、第二の方法では、Rを26～35重量%、Bを0.5～3.5重量%含有し、残部が実質的にTであることが好ましい。

【0051】 $\text{R}_2\text{T}_{11}\text{B}$ 系磁石では、Rリッチ相が液相となって流動することにより焼結反応が進行するが、第二の方法では、Rリッチの粒界相用母合金粉末を添加し、また、収縮率を抑えるために焼結反応の進行を抑える必要があるため、主相用母合金のR含有量は少なくすることが好ましい。

【0052】主相用母合金は、前述した主相と前述したRリッチ相とを有する。主相用母合金の粉末の平均結晶粒径は特に限定されない。本発明では、磁場配向により異方性化するので、後述する粒子径としたときに単結晶粒子となるような結晶粒径であることが好ましいが、多結晶粒子であっても粒子内で結晶粒が配向していればよいので、平均結晶粒径は、例えば $3\sim600 \mu\text{m}$ 程度の広い範囲から選択することができる。

【0053】主相用母合金の粉末の平均粒子径は、好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $50\sim350 \mu\text{m}$ とする。平均粒子径が小さすぎると、前述した粒子大径化による効果が不十分となる。一方、平均粒子径が大き

すぎると、薄肉の成形体中では磁場配向が困難となる。なお、主相用母合金粉末の平均粒子径は、粒子1個あたりの平均投影面積を算出し、これを円に換算したときの直径とする。粒子の投影面積の測定方法は特に限定されない。例えば、粉末の分散液を、粒子同士が重ならないようにガラス板上に塗布して写真を撮影し、この写真から粒子の投影面積を求めることができる。この他、前記塗布物を光ビームで走査して反射率変化を検出することにより、粒子の投影面積を求めることもできる。

【0054】主相用母合金の粉末の製造方法は特に限定されず、鑄造合金を水素吸蔵粉砕などにより粉末化する方法や、還元拡散法等のいずれを用いてもよく、焼結磁石を粉砕して粉末化してもよい。磁場配向により異方性化された焼結磁石を粉砕すれば、配向された小径の結晶粒からなる大径の多結晶粒子を得ることができるので、高残留磁束密度かつ高保磁力の磁石が得られる。

【0055】＜R酸化物＞R酸化物の粉末は、焼結反応を抑えるために添加される。本発明で用いるR酸化物の粉末は特に限定されず、例えば、磁石組成の説明において述べた希土類元素の酸化物粉末を用いることができ、2種以上の酸化物粉末を用いてもよいが、好ましくは Nd_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Pr_6O_{11} 、 Tb_4O_7 、 Y_2O_3 、 CeO_2 の少なくとも1種を用いる。これらの中で、 $\text{R}_2\text{T}_{11}\text{B}$ として高い磁気異方性定数を示すPr、Tb、Dyの各酸化物の少なくとも1種を用いると、主相用母合金の余剰のRや粒界相用母合金のRによって酸化物が還元されるため、Pr、Tb、Dyの少なくとも1種が主相中に拡散して磁気異方性定数の大きい $\text{R}_2\text{T}_{11}\text{B}$ が生成され、これにより高保磁力が得られる。また、上記酸化物の中では Nd_2O_3 や CeO_2 が安価である。

【0056】R酸化物粉末の平均粒子径は特に限定されないが、好ましくは $0.5\sim20 \mu\text{m}$ とする。平均粒子径が小さすぎると成形時に金型の型枠とパンチに噛み込むことがあり、また、主相用母合金に比べ粒子径が小さくなりすぎると、均一な混合が困難となる。一方、大きすぎると、混合物中での分散が悪くなってしまふ。

【0057】R酸化物は、金属Rを酸化して製造してもよく、市販のR酸化物粒子を用いてもよい。

【0058】＜粒界相用母合金＞第二の方法に用いる粒界相用母合金は、Rを70～97重量%、好ましくは75～92重量%含み、残部が実質的にFeおよび/またはCoである。粒界相用母合金に含まれるRとしてはNdが好ましく、R中の50%以上をNdが占めることがより好ましく、Rとして実質的にNdだけを用いることがさらに好ましい。R中のNd量が少なく、また、R量が少ないと、粒界相用母合金の融点が低くならず、閉空孔が形成されにくくなる。 $\text{Nd}_{88}\text{Fe}_{12}$ （重量比）共晶合金の融点は 640°C 、 $\text{Nd}_{88}\text{Co}_{12}$ （重量比）共晶合金の融点は 566°C であるが、 $\text{Dy}_{88}\text{Fe}_{12}$ （重量比）

共晶合金の融点は890℃である。本発明で用いる粒界相用母合金は、Bを含まない。粒界相用母合金中のBは、磁石特性の向上に寄与せず、また、粒界相用母合金の融点の低下にも寄与しない。

【0059】本発明で用いる粒界相用母合金の粉末は、好ましくは開きが38μm以上、より好ましくは開きが53μm以上のフルイに残留し、好ましくは開きが500μm以下、より好ましくは開きが250μm以下のフルイを通過するものである。粒界相用母合金の粉末の粒子径が小さいと、閉空孔の平均投影断面積が小さくなり、閉空孔の合計容積も不十分となりやすい。また、粒界相用母合金の粉末が酸化されやすくなる。粒界相用母合金の粒子径が大きくなりすぎると空孔が大きくなりすぎ、表面磁束が不均一となりやすい。また、磁石内に残留する空孔の寸法が磁石寸法に対して大きくなりすぎると十分な磁石強度が得られなくなる。

【0060】粒界相用母合金の製造方法は特に限定されないが、好ましくは液体急冷法を用いる。液体急冷法としては、合金溶湯を冷却基体に接触させて冷却する方法、例えば単ロール法、双ロール法、回転ディスク法等などが好ましく、ガスアトマイズ法を用いてもよい。合金溶湯の冷却は、窒素やAr等の非酸化性雰囲気中あるいは真空中で行なう。冷却速度が遅い場合、上記した組成の粒界相用母合金は、主としてNdとFe₂Ndとに相分離してしまう。これらの融点は1000℃以上と高く、また、Ndは極めて酸化されやすいため、閉空孔形成が難しくなる。液体急冷法により製造された粒界相用母合金は、アモルファス相または微結晶相を有する。

【0061】<粉碎工程および混合工程>第一の方法および第二の方法において、混合物の製造方法は特に限定されない。例えば、第二の方法では、両母合金を混合した後、同時に粉碎し、さらにR酸化物粉末を添加することにより混合物を製造してもよい。また、各母合金を粉碎した後、両母合金粉末とR酸化物粉末とを混合するか、両母合金粉末の混合物をさらに微粉碎した後、R酸化物粉末を添加してもよい。

【0062】混合物中におけるR酸化物粉末の比率は、好ましくは0.5~10重量%、より好ましくは1~7重量%とする。この比率が低すぎると焼結抑制作用が不十分となって磁石中に十分な閉空孔を形成することが難しくなり、この比率が高すぎると磁石の残留磁束密度が低くなってしまふ。

【0063】混合物中における粒界相用母合金の比率は、好ましくは2~20重量%、より好ましくは3~12重量%とする。この比率が低すぎると磁石中に十分な閉空孔を形成することが難しくなり、この比率が高すぎると高特性の磁石を得ることが難しくなる。

【0064】各母合金の粉碎方法は特に限定されず、機械的粉碎法や水素吸蔵粉碎法などを適宜選択すればよく、これらを組み合わせて粉碎を行なってもよい。ただ

し、粒度分布の鋭い磁石粉末が得られることから、水素吸蔵粉碎を行なうことが好ましい。機械的粉碎には、鋭い粒度分布が得られることから、ジェットミル等の気流式粉碎機を用いることが好ましい。

【0065】<成形工程>成形工程では、上記混合物を磁場中で成形する。第一の方法では、成形体の密度が5.5g/cm³以上、好ましくは6.0g/cm³以上となるように成形を行ない、第二の方法でもこのような高密度成形体を得られるように成形を行なう。密度の低い成形体では、十分な磁石特性を得ようとすると焼結時の収縮率が大きくなってしまい、焼結時の収縮率を小さくすると磁石特性が不十分となってしまう。成形体の密度の上限は特にないが、6.4g/cm³を超える密度とすることは困難である。例えば、成形時に20t/cm²以上の超高压が必要になるため成形装置や金型が高価になり、また、成形体の形状が単純なものに制限されてしまう。成形体密度を向上させるためには多量の有機潤滑剤の利用も有効であるが、焼結前に有機潤滑剤を除去することが困難であり、磁石中の残留炭素が磁石特性を低下させてしまう。なお、成形体の密度は、マイクロメータなどにより測定した成形体の寸法から算出することができる。

【0066】このように高い密度の成形体は、抗折強度が0.3kgf/mm²以上、さらには0.5kgf/cm²以上となるので、取り扱いが容易となり、割れや欠けの発生が少なくなる。

【0067】成形圧力は特に限定されず、所望の密度の成形体を得られるように適宜決定すればよいが、好ましくは8t/cm²以上、より好ましくは12t/cm²以上とする。成形時の磁場強度は、通常、10kOe以上、好ましくは15kOe以上とする。

【0068】成形時に印加する磁界は、直流磁界であってもパルス磁界であってもよく、これらを併用してもよい。本発明は、圧力印加方向と磁界印加方向とがほぼ直交するいわゆる横磁場成形法にも、圧力印加方向と磁界印加方向とがほぼ一致するいわゆる縦磁場成形法にも適用することができる。

【0069】<焼結工程>上記のようにして得られた成形体は、焼結されて磁石化される。

【0070】本発明では、焼結体の密度から成形体の密度を減じた値(焼結時の密度変化量)が0.2g/cm³以上となるように焼結することが好ましい。焼結工程での密度変化が小さすぎる場合、焼結が不十分であり、磁石特性および機械的強度が不十分となる。収縮率を小さくするためには、密度変化量を好ましくは1.5g/cm³以下、より好ましくは1.2g/cm³以下とする。

【0071】焼結時の各種条件に特に制限はなく、焼結時の密度変化などが所望の値となるように適宜選択すればよい。焼結時の保持温度は、第二の方法では粒界相用母合金の熔融温度以上であればよい。上述したように、本発明ではR酸化物粉末を含む高密度成形体を焼結する

ため、従来のいわゆる半焼結の場合よりも保持温度を高くすることができる。具体的には、900~1100℃で0.5~10時間熱処理を施して焼結し、その後、急冷することが好ましい。なお、焼結雰囲気は、真空中またはArガス等の不活性ガス雰囲気であることが好ましく、前述したように開孔孔の比率を減らすことができる点で、真空中または減圧した不活性ガス雰囲気での焼結がより好ましい。なお、焼結工程の一部だけを真空または減圧雰囲気とする構成としてもよい。

【0072】<その他>焼結後、保磁力向上のために時効処理を必要に応じて施す。

【0073】磁石の耐食性を向上させるためには、開孔を塞ぐことが好ましい。このためには、例えば、有機溶剤に樹脂を溶解した溶液中に磁石を浸漬した後、乾燥させる処理を施せばよい。なお、このような処理の後、樹脂の電着塗装や無電解めっき等により、通常の防食被覆を設けてもよい。

【0074】本発明は、後述するような薄肉のリング状や板状の磁石の製造に好適であり、特に厚さが3mm以下である薄肉磁石の製造に本発明は適する。なお、磁石厚さが0.5mm未満となると、成形が困難となる傾向がある。

【0075】<寸法偏差>本発明では、寸法偏差の極めて小さい焼結磁石が得られるので、焼結後、研削等による形状加工をせずに製品化することができる。

【0076】すなわち、本発明によれば、平行部を有し、平行部の最大長さをその平均厚さで除した値が10以上である薄肉焼結磁石において、平行部の厚さ偏差を1.5%以下とすることができ、1%以下とすることも容易であり、最大長さ/平均厚さが15以上である薄肉磁石についても厚さ偏差をこのような範囲に収めることが可能である。平行部とは、対向する平行な2面で挟まれたブロックであり、平行部を有する磁石とは、例えば、板状磁石や円盤状磁石、リング状磁石である。平行部の厚さ偏差とは、平行部の厚さの最大値と最小値との差を平行部の最大長さで除した値である。平行部の厚さ偏差は、平行部の反りや厚さの不均一性の指標となる値であり、上記のような寸法比の薄肉焼結磁石の場合、反りや厚さの不均一さが大きくなるので、従来、一般に厚さ偏差が2.5%以上となっている。

【0077】また、本発明によれば、円筒部を有し、円筒部の平均外径をその平均肉厚で除した値が10以上である薄肉磁石において、円筒部の外径偏差および/または内径偏差を1.5%以下とすることができ、1%以下とすることも容易であり、平均外径/平均肉厚が15以上である薄肉磁石についても外径偏差および/または内径偏差をこのような範囲に収めることが可能である。円筒部とは、外周面を有するか、外周面および内周面を有する円筒状ブロックであり、円筒部を有する磁石とは、例えばリング状磁石や円盤状磁石であるが、この場合の

外径偏差および内径偏差は、外周面および内周面を有する円筒部を対象とする。円筒部の外径偏差とは、円筒部の外径の最大値と最小値との差を平均外径で除した値であり、内径偏差とは、円筒部の内径の最大値と最小値との差を平均内径で除した値である。円筒部の外径偏差および内径偏差は、円筒部の反りや歪、肉厚の不均一性の指標となる値であり、上記のような寸法比の薄肉焼結磁石の場合、反りや歪、肉厚の不均一さが大きくなるので、従来、一般に外径偏差および内径偏差が3%以上となっている。

【0078】なお、円盤状磁石など、外周面だけを有する円筒部をもち、平均外径/平均厚さが10以上、さらには15以上である薄肉焼結磁石においても、円筒部の外径偏差を1.5%以下とすることができ、1%以下とすることも容易である。

【0079】本明細書において、平行部の厚さ偏差は以下のようにして測定する。まず、被測定物を、その平行部を構成する一方の面が定盤と接するように、定盤上に載置する。そして、平行部を構成する他方の面の定盤表面からの高さを、20箇所測定する。次に、前記他方の面が定盤表面と接するように、被測定物を裏返して定盤上に載置し、同様にして20箇所高さを測定する。測定位置は、測定対象の面をほぼ均等に20に分割し、各領域内のほぼ中央の点とする。得られたすべての測定値から、最大値(T_{max})と最小値(T_{min})との差($T_{max} - T_{min}$)を求める。この差を、前記平行部を構成する各面の長さ(長手方向長さ)のうちの最大値Lで除した値 $\{(T_{max} - T_{min}) / L\}$ を、厚さ偏差とする。互いに平行な面を2組以上有する薄肉磁石の厚さ偏差は、両主面を前記一方の面および前記他方の面としたときに大きな値となる。なお、薄肉磁石の説明における平均厚さには、上記のようにして得られたすべての測定値の平均を用いればよい。

【0080】円筒部の外径偏差および内径偏差は以下のようにして求める。まず、円筒部の外径または内径を、円筒部の軸方向に連続して測定し、最大値と最小値とを求める。このとき、円筒部の軸方向両端部の0.1mmの範囲の測定値は除外する。次に、前記円筒部をその軸を中心にして15°回転させた後、同様な測定を行なう。このようにして、15°間隔で周方向180°にわたって測定を合計12回繰り返す。12の最大値のうち最大のものを ϕ_{max} 、12の最小値のうち最小のものを ϕ_{min} とし、 $\phi_{max} - \phi_{min}$ を求める。次に、12の最大値の平均と12の最小値の平均との平均値 ϕ_0 を求め、 ϕ_0 を平均外径または平均内径とする。そして、 $\{(\phi_{max} - \phi_{min}) / \phi_0\}$ を、外径偏差または内径偏差とする。なお、薄肉磁石の寸法比の説明における平均外径、平均内径には、上記 ϕ_0 を用いればよく、平均肉厚には、 $(\text{平均外径} - \text{平均内径}) / 2$ を用いればよい。

【0081】なお、寸法偏差の測定には、光学式などの

非接触式の測定器を用いてもよく、接触式3次元測定器や、マイクロメータ、内周マイクロメータなどの接触式の測定器を用いてもよい。

【0082】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0083】＜実施例1＞表1に示す焼結磁石サンプルを、以下に示す方法で作製した。

【0084】まず、主相用母合金のインゴットを、鑄造により製造した。インゴットの組成を表1に示す。なお、組成の残部はFeである。これらの合金インゴットの平均結晶粒径は300 μ mであった。各合金インゴットを、水素吸蔵・脱ガス反応による体積の膨張・収縮を利用して粗粉碎した後、ディスクミルにより粉碎し、表1に示す平均粒子径の粉末とした。なお、粉末の平均粒子径は、粉末の塗膜の光学顕微鏡写真から前述した方法により求めた。

【0085】次に、合金溶湯をAr雰囲気中で単ロール法により冷却し、表1に示す組成の粒界相用母合金を製造した。なお、表1に示す組成の残部はFeである。冷却ロールにはCuロールを用いた。粒界相用母合金は厚さ0.15mmの薄帯状であり、X線回折の結果、アモルファス状態であることが確認された。各粒界相用母合金をピンミルにより粉碎し、得られた合金粉末をフルイにより分級した。各粉末の分級に用いたフルイを、表1に示す。なお、表1に示す残留フルイとは、粒子径の下限を規制する開きの小さいほうのフルイである。粒子径の上限を規制する開きの大きいほうのフルイである通過フルイには、開きが425 μ mのものをを用いた。

【0086】R酸化物の粉末は、表1に示すものを用意した。各粉末の平均粒子径は、3~8 μ mであった。

【0087】これらの各粉末を、表1に示すように混合した。表1において、粒界相用母合金粉末の添加量は混合物中の比率であり、R酸化物の含有量は、焼結後にガス分析により酸素量を測定し、この酸素がすべてNd₂O₃として含まれていると仮定したときのNd₂O₃含有量である。

【0088】各混合物を磁場中成形し、直径20mm、厚さ1.5mmの円盤状成形体を得た。磁界強度は12kOeとし、磁化容易軸が成形体の厚さ方向となるように磁界を印加した。成形圧力および成形体密度を、表1に示す。

【0089】次いで、各成形体を真空中で焼結した後、急冷した。焼結時の熱処理温度およびその温度に保持した時間を、表1に示す。焼結後、Ar雰囲気中において650℃で1時間時効処理を施して、円盤状の焼結磁石サンプルとした。各焼結磁石サンプルの密度、焼結時の密度変化量、残留磁束密度(B_r)、保磁力(H_{cj})を、表1に示す。なお、B_rおよびH_{cj}の測定には、直径15mm、厚さ10mmの成形体を焼結して作製した磁気特性測定用サンプルを用いた。磁気特性測定用サンプルの製造条件は、成形体寸法以外は表1に示す各サンプルとそれぞれ同一とした。また、各サンプルの開空孔の合計容積率および閉空孔の合計容積率を、前述した方法により求めた。なお、磁石の理論密度を7.55g/cm³として計算した。結果を表1に示す。

【0090】

【表1】

表 1

| サンプル No. | 主相用母合金 | | R酸化物 | | 粒界用母合金 | | 成形 圧力 (t/cm^2) | 成形体 変化量 (g/cm^3) | 焼結条件 温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 焼結時間 (hr) | 閉空孔 閉空孔率 (体積) (体積) | |
|-------------|------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------|---------------|--------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------|-----------------------|------------------|
| | 組成 (質量%) | 平均 粒子径 (μm) | 添加 粒子 | 含有量 (質量%) | 組成 (質量%) | 添加量 (μm) | | | | | | |
| 1 | 34.3Nd +2.8Dy | 120 | Nd_2O_3 | 3.5 | - | - | 10 | 5.98 | 8.87 | 1030 | 3 | 8.5 0.5 9.7 12 |
| 2 | 34.1Nd +2.8Dy | 78 | Nd_2O_3 | 5 | - | - | 8 | 5.60 | 5.89 | 980 | 6 | 1.8 7.8 11 |
| 3 | 36.5Nd | 150 | Nd_2O_3 | 3 | - | - | 10 | 6.05 | 6.81 | 1050 | 2 | 7.8 1.9 8.8 15 |
| 4 | 33.8Nd | 240 | Dy_2O_3 | 4 | - | - | 12 | 6.17 | 6.71 | 1025 | 4 | 9.5 1.6 9.0 18 |
| 5 | 29.5Nd | 95 | Nd_2O_3 | 2.5 | 91Nd +3Cu | 38 | 3 | 5.78 | 6.93 | 1050 | 6 | 7.5 0.7 9.5 20 |
| 6 | 28.0Nd | 115 | Nd_2O_3 | 6 | 89Nd | 53 | 4 | 6.03 | 6.28 | 1040 | 4 | 1.8 8.2 17 |
| 7(比較) | 33.7Nd | 105 | -** | -** | - | - | 10 | 5.99 | 6.54 | 1000 | 3 | 2** 11.3* 10.3 4 |
| 8 | 27.8Nd | 50 | Pr_2O_3 | 3 | 50Dy +35Nd | 63 | 6 | 6.83 | 6.85 | 1050 | 3 | 7.5 1.5 9.5 19 |
| 9(比較) | 28.8Nd | 70 | -** | -** | 92Nd +7Co | 38 | 8 | 5.81 | 7.36* | 1070 | 4 | 2** 0.3 10.3 16 |
| 10(比較) | 32.5Nd | 111 | 3.8* Nd_2O_3 | 4 | - | - | 2 | 4.28* | 7.33* | 1070 | 3 | 2** 0.9 11.2 13 |

**) 本発明範囲を外れる値 *) 好ましい範囲を外れる値

【0091】次に、JIS1級定盤を用いて、前述した方法により各サンプルの厚さ偏差を求めた。この結果、本発明サンプルでは、厚さ偏差が0.2～0.8%と著しく小さく、焼結時の不均一な収縮による反りが極めて少なかった。厚さ1.5mmの薄肉磁石においてこのように厚さ偏差が小さければ、研削加工による寸法修正をせずに製品化することが可能である。しかも、表1に示されるように、本発明サンプルでは十分な磁石特性が得られており、特に、2合金法を用いたサンプルNo. 5、6、8では、高保磁力が得られている。なお、厚さ偏差の算出に際しては、平行部の最大長さとして磁石の直径を用いた。

【0092】これに対し、比較サンプルNo. 7では、低密度の焼結体が得られ、厚さ偏差は0.9%と小さかったが、R酸化物粉末を添加しなかったため、閉空孔が少なく開空孔が著しく多くなっている。そして、保磁力が

著しく低い。サンプルNo. 9では、R酸化物粉末を添加しなかったため、焼結が進みすぎて閉空孔が少なくなっている。比較サンプルNo. 10では、粒子径の小さな主相用母合金の粉末を用いて形成した低密度の成形体を焼結したため、焼結が進みすぎて閉空孔が少なくなっている。比較サンプルNo. 9、10は、厚さ偏差が2.9～6.3%と大きく、焼結時の不均一な収縮により大きな反りが発生していることがわかった。厚さ偏差がこのような大きいと、製品化は不可能である。

【0093】次に、各サンプルを切断し、断面を研磨した後、断面に金のスパッタ膜を形成して走査型電子顕微鏡写真を撮影し、閉空孔1個あたりの平均投影断面積を求めた。閉空孔の測定数は、各サンプルにつき100個とした。この結果、本発明サンプルでは閉空孔の平均投影断面積が $1500 \sim 25000 \mu\text{m}^2$ であったのに対し、比較サンプルNo. 7では $300 \mu\text{m}^2$ 、No. 9では

80 μm^2 、No. 10では5 μm^2 にすぎなかった。なお、2合金法を用いた本発明サンプルでは、フレーク状の粒界相用母合金粉末の溶融・流動により形成された閉空孔が認められた。

【0094】なお、密度が5.5 g/cm^3 以上の成形体は、0.45 kgf/mm^2 以上の十分に高い抗折強度を示した。これに対し、サンプルNo. 10製造用の成形体（密度4.28 g/cm^3 ）では、抗折強度が0.15 kgf/mm^2 と低かった。

【0095】＜実施例2＞形状をリング状とした以外は 10
実施例1のサンプルNo. 5および10とそれぞれ同様にして、焼結磁石サンプルNo. 105および110を作製した。成形体密度は、サンプルNo. 105では5.75 g/cm^3 、サンプルNo. 110では4.27 g/cm^3 となり、それぞれサンプルNo. 5および10よりやや小さく
なったが、焼結による密度変化量はそれぞれサンプルN *

* o. 5および10と同じであった。成形体の寸法は、いずれも外径3.0mm、内径2.7mm、肉厚1.5mm、高さ7mmとし、成形の際には、磁化容易軸が径方向となるように磁界を印加した。

【0096】これらのリング状焼結磁石サンプルについて、前述した方法により外径偏差および内径偏差を測定した。測定の際には各サンプルをJIS1級定盤上に外周面が接するように載置し、外径偏差は接触式3次元測定器で、内径偏差は内周マイクロメータで測定した。この結果、本発明によるサンプルNo. 105では、外径偏差が0.30%、内径偏差が0.32%であり、極めて小さい値が得られたが、密度の低い成形体を焼結したサンプルNo. 110では、外径偏差が4.5%、内径偏差が5.5%にも達し、製品化は不可能であった。

【0097】以上の実施例の結果から、本発明の効果が明らかである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

H01F 41/02

識別記号

庁内整理番号

G

F I

技術表示箇所